

Alkylierung von Sulfamid Sulfonierung von Sulfamid und Imidosulfamid

(Auszug)



Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Karl-Heinz Reichelt
aus Gleiwitz

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 11. November 1959

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Specht

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. A. Meuwsen

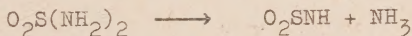
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Alkylierung von Sulfamid

Sulfonierung von Sulfamid und Imidosulfamid

Die Umsetzungen des Sulfamids mit wässrigem Alkali, mit Pyridin sowie in der Schmelze lassen sich nach OERTEL (1) durch die Annahme von monomerem Sulfimid O_2SNH deuten, das vorübergehend auftritt.

Unsere Versuche zur Darstellung alkylierter Sulfamide durch Umsetzung von Sulfamid mit Aminen - teilweise in Gegenwart eines Lösungsmittels - lassen ebenfalls den Schluss zu, dass zunächst monomeres Sulfimid, O_2SNH , entsteht:



O_2SNH reagiert dann weiter, wobei folgende Fälle möglich sind:

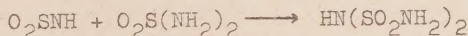
a) Umsetzung mit Aminen zu Alkyl-sulfamiden,



b) Reaktion mit Wasser (als Lösungsmittel) zu Sulfaminsäure,



c) Umsetzung mit noch vorhandenem Sulfamid zu Imidosulfamid,



Über die Einwirkung einiger Amine auf Sulfamid erschien 1948 von PAQUIN (2) eine Veröffentlichung. Er erhielt durch Kochen wässriger Sulfamidlösungen mit primären Aminen unter NH_3 -Abspaltung Monoalkyl-sulfamide.

Beim Nacharbeiten seiner Vorschrift - Umsetzung von Sulfamid mit Butylamin in wässriger Lösung - wurde nur 40 % Butylsulfamid-Ausbeute erzielt, während PAQUIN 76 % erreicht haben will.

Hingegen wurde die Ausbeute auf 56 - 58 % (bezogen auf Sulfamid) gesteigert, wenn nach Angaben von HAMANN (3) mit einem Sulfamidüberschuss (Sulfamid : Amin = 1.2 : 1) gearbeitet wur-

de. Etwa dieselbe Ausbeute erhielten wir bei Umsetzung von Sulfamid mit Butylamin im Molverhältnis 1:1 in absol. Äthanol als Solvens.

Symmetrisch disubstituierte Sulfamide können nach PAQUIN (2) sowie HAMANN (3) durch Umsetzung von Sulfamid mit primären Aminen ohne Lösungsmittel in der Hitze dargestellt werden. Aus Sulfamid und Butylamin erhielten wir so sym. Dibutylsulfamid als farblose Blättchen, die bei 128-29° schmelzen. Nach PAQUIN und auch HAMANN soll der Schmelzpunkt bei 38° liegen. Zur Sicherung unseres Befundes stellten wir Dibutylsulfamid noch aus O_2SCl_2 und $H_2N.C_4H_9$ dar, das Präparat zeigte denselben Schmelzpunkt wie das aus $O_2S(NH_2)_2$ gewonnene $O_2S(NHC_4H_9)_2$.

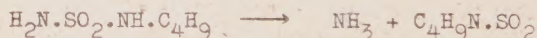
Lässt man sekundäre Amine auf $O_2S(NH_2)_2$ einwirken, so gelangt man zu unsym. disubstituierten Sulfamiden. Überschüssiges Diäthylamin liefert mit $O_2S(NH_2)_2$ unsym. Diäthylsulfamid und mit Dibutylamin das entsprechende Dibutylsulfamid. Beide Verbindungen wurden erstmals dargestellt.

PAQUIN glaubte so auch tetra-substituierte Sulfamide gewinnen zu können. Trotz Anwendung eines grossen Aminüberschusses (Sulfamid : Diäthylamin = 1 : 4) gelang es nicht, $O_2S(NR_2)_2$ zu erhalten, nur $H_2N.SO_2.N(C_2H_5)_2$ entstand mit 94 % Ausbeute.

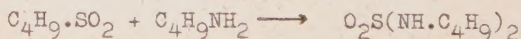
Die Entstehung von sym. disubstituierten Sulfamiden lässt sich ebenfalls mit intermediär auftretendem monomerem Sulfimid deuten, es reagiert zunächst mit dem primären Amin:



und das Monoalkyl-sulfamid kann nochmals NH_3 unter Entstehung von monomerem Alkylsulfimid abspalten:



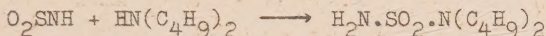
Alkylsulfimid liefert schliesslich mit einem weiteren Mol Amin:



Für diese Reaktionsfolge spricht, dass bei Umsetzung von Sulf-

amid mit Butylamin im Molverhältnis 1:1 Monobutyl-sulfamid und Dibutyl-sulfamid nebeneinander entstehen.

Mit sekundären Aminen gibt Sulfamid über O_2SNH direkt unsym. Di-alkyl-sulfamide:

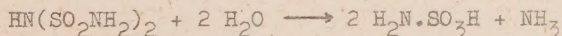


Dieses kann unter NH_3 -Abspaltung weder Sulfimid noch Alkylsulfimid bilden. Damit entfällt aber auch, in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen die Möglichkeit, mit sekundären Aminen vierfach alkylierte Sulfamide, $O_2S(NR_2)_2$, zu gewinnen, wie PAQUIN angab.

Sulfaminat als Nebenprodukt erhielten wir bei Darstellung von Butylsulfamid aus Sulfamid und wässriger Butylamin-Lösung, sowie bei der analogen Umsetzung von Sulfamid mit wässriger Diäthylamin-Lösung.

Tertiäre aliphatische Amine vermögen Sulfamid nicht zu alkylieren. Nimmt man wiederum an, dass Sulfamid beim Erhitzen erst in NH_3 und O_2SNH zerfällt, so müsste zur Entstehung von triälyliertem Sulfamid der unwahrscheinliche Fall eintreten, dass die N-C-Bindung vom tertiären Amin gespalten wird. Beim Erhitzen von Sulfamid mit tertiärem Amin entsteht durch Reaktion von O_2SNH mit noch vorhandenem Sulfamid ein Salz des Imidosulfamids.

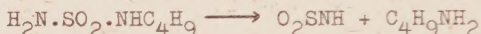
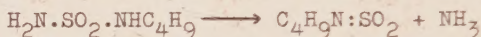
Es bildet sich auch neben Sulfaminat beim Erhitzen wässriger Sulfamid-Lösungen mit Diäthylamin (Molverhältnis 1:1). Nach 6 h Erhitzen überwiegt das Imidosulfamid-salz, nach 12 h Wärmezufuhr hingegen das Sulfaminat. Die Abnahme der Imidosulfamid-Ausbeute bei längerem Erhitzen ist durch alkalische Verseifung des $HN(SO_2NH_2)_2$ bedingt, die nach OBERSEITHER (4) als



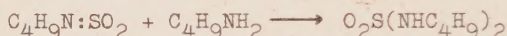
formuliert werden kann.

Sulfamid lagert sich in der Schmelze in NH_4 -trisulfimid um (5,6,7). Erhitzt man Monobutylsulfamid auf $140-50^{\circ}$, so entsteht sym. Di-

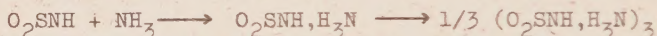
butylsulfamid und $(O_2SNH, H_3N)_3$. In der Schmelze des Monobutylsulfamids entstehen sowohl monomeres Sulfimid als auch Butylsulfimid:



Butylsulfimid und Butylamin reagieren dann weiter zu Dibutylsulfamid:



O_2SNH und NH_3 liefern O_2SNH, H_3N , das sich trimerisiert:



Da nach der thermischen Behandlung kein trimeres Alkyl-sulfimid $(RN:SO_2)_3$ gefunden wurde, das als CH_3 - und C_2H_5 -Verbindung auf anderem Wege gewonnen worden ist (6), verläuft die Trimerisierung des monomeren $C_4H_9N:SO_2$ offenbar schwieriger als dessen Umsetzung mit einem Mol $C_4H_9NH_2$ zum $O_2S(NHC_4H_9)_2$.

Steigert man die Temperatur auf $140-50^\circ$, so geht der thermische Zerfall des Butylsulfamids zwar rascher vor sich, die Ausbeuten, besonders die von sym. Dibutylsulfamid, nehmen jedoch ab. Das ist auf die thermische Unbeständigkeit dieser Verbindung zurückzuführen. Erhitzt man sym. Dibutylsulfamid 40 h auf $140-50^\circ$, so zerfällt es vollständig. Aus dem Reaktionsprodukt lässt sich $C_4H_9NH \cdot SO_3H, H_2NC_4H_9$ und $(C_4H_9NH_3)_2SO_4$ isolieren.

Nach BAUMGARTEN (8) eignet sich $C_5H_5N:SO_3$ gut zur Sulfonierung anorganischer und organischer Verbindungen. Die Sulfonierungen werden in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur vorgenommen oder auch, dank der grossen thermischen Beständigkeit von $C_5H_5N:SO_3$, im Schmelzfluss vollzogen.

So erhielten BAUMGARTEN u. MARKGRAFF (9) durch Umsetzung von Harnstoff mit $C_5H_5N:SO_3$ (Molverhältnis 1:1) Carbamid-monosulfonate, mit 2 Mol $C_5H_5N:SO_3$ gibt 1 Mol Harnstoff die Carbamid-disulfonate.

Sulfamid vermag bei Substitution seiner Amidogruppen die Salze zweier Sulfonsäuren zu bilden: einer Sulfamid-monosulfonsäure, $O_2S(NH_2)(NH.SO_3H)$ und einer Sulfamid-disulfonsäure, $O_2S(NH.SO_3H)_2$. Durch Umsetzung von Sulfamid mit $C_5H_5N:SO_3$ (Molverhältnis 1:2.5) in der Schmelze bei $80-90^\circ$ erhielten wir das erstmals von OBERSEITHER (4) dargestellte Pyridiniumsalz der Sulfamid-disulfonsäure $O_2S(NH.SO_3H,NC_5H_5)_2$, mit etwa 70 % Ausbeute in farblosen, faserigen, hygroskopischen Kristallen vom Smp. $142-43^\circ$. Das Ammoniumsalz, $O_2S[N(NH_4).SO_3NH_4]_2.H_2O$, in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht lösliche Kristalle, stellten wir durch Aufnehmen der Schmelze mit überschüssigem NH_3/H_2O dar (93 % Ausbeute). Ebenfalls aus der Schmelze gewannen wir durch Umsetzung mit KOH schwer lösliches, farblos kristallisierendes $O_2S(NK.SO_3K)_2.H_2O$ (75 % Ausbeute). Nahezu quantitativ wurde aus dem NH_4 -salz mit überschüssigem $AgNO_3$ farbloses, schwerlösliches $O_2S(NAg.SO_3Ag)_2$ erhalten, und mit überschüssigem $(CH_3COO)_2Ba$ ebenfalls schwerlösliches $O_2S(N.SO_3)_2Ba_2.2H_2O$ gewonnen. Das Di-K-salz, $O_2S(NH.SO_3K)_2$ konnte aus der Tetra-K-verbindung durch Umsatz mit der stöchiometrischen Menge ClO_4H dargestellt werden (Ausbeute: 80 %). Es ist in Wasser mit saurer Reaktion leicht löslich.

Zur Gewinnung von Monosulfonaten des Sulfamids arbeitet man bei der Sulfonierung mit $C_5H_5N:SO_3$ zweckmässig mit überschüssigem Sulfamid. Es entsteht das gut kristallisierende Monopyridiniumsalz, $O_2S(NH_2)(NH.SO_3H,NC_5H_5)$ mit etwa 60 % Ausbeute. Die Verbindung kristallisiert in farblosen, hygroskopischen Kristallen, die bei 109° schmelzen. Seine wässrige Lösung reagiert sauer. Ausser einfachen Salzen ist die Sulfamid-monosulfonsäure auch zur Bildung von Disalzen befähigt, da auch der Imid-H gegen Metall ausgetauscht werden kann. So konnte aus dem Monopyridiniumsalz mit überschüssigem NH_3 ein von Wasser mit alkalischer Reaktion leicht aufgenommenes Di-Ammoniumsalz, $O_2S(NH_2)[N(NH_4).SO_3NH_4]$ dargestellt werden (82 % Ausbeute). Mit überschüssigem $AgNO_3$ erhält man daraus das in Wasser schwer lösliche Disilbersalz, $O_2S(NH_2)(NAg.SO_3Ag)_2$ mit 87 % Ausbeute. Aus dem Pyridiniumsalz wurde ferner durch Reaktion mit NaOH (in geringem Unterschuss) das Di-Natriumsalz, $O_2S(NH_2)(NNa.SO_3Na)_2$, als leicht lösliche, alkalisch reagierende Verbindung erzeugt (80 % Ausbeute).

Die erfolgreiche Sulfonierung des Sulfamids legte nahe, die Reaktion auch auf Imidosulfamid zu übertragen. Es wurde in guter Ausbeute und befriedigender Reinheit aus $\text{KN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ und ClO_4H gewonnen. Die Umsetzung mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$ wurde wie beim Sulfamid in der Schmelze bei $105-110^\circ$ vorgenommen. Bei jeweils einfacher Substitution seiner Amidogruppen bildet $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ Salze zweier Sulfonsäuren, nämlich $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)(\text{SO}_2\text{NH}.\text{SO}_3\text{H})$ und $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}.\text{SO}_3\text{H})_2$. Sulfonierung der NH-gruppe beobachteten wir nicht. Die durch Einführung des SO_3H -Restes in das Imidosulfamid entstandenen NH-gruppen sind zur Salzbildung befähigt. Dementsprechend bildet die Imidosulfamid-monosulfonsäure Tri-, die Disulfonsäure Penta-salze. Von der Disulfonsäure konnte ausserdem ein Dipyridinium-salz erhalten werden.

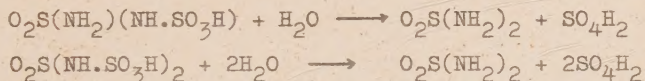
Die Sulfonierung des Imidosulfamids verläuft verglichen mit dem Sulfamid in geringerer Ausbeute. Dies lässt sich auf eine teilweise Zersetzung des Imidosulfamids zurückführen. Dafür spricht, dass Sulfamid/ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$ - Schmelzen sulfatfrei sind, während wässrige Lösungen von Imidosulfamid/ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$ - Schmelzen mit $\text{Ba}^{2+} + \text{HCl}$ sofort reichlich SO_4Ba liefern.

Zur Gewinnung von Imidosulfamid-monosulfonat wurde die Schmelze in wässrigem Ammoniak aufgenommen und mit Methanol gefällt. Die Analyse der sulfatfreien Substanz ergab, dass keine einheitliche Verbindung vorlag. Auch das nach Umsetzung mit AgNO_3 aus der Methanolfällung erhaltene Produkt ist nicht einheitlich, aus ihm lässt sich jedoch durch Umkristallisieren aus Wasser $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)(\text{SO}_2\text{NAg}.\text{SO}_3\text{Ag})$ als farblose Nadeln gewinnen (13% Ausbeute).

Imidosulfamid-disulfonat kann - nach Extraktion des bei der Sulfonierung entstandenen Sulfats mit wässrigem Methanol - als Dipyridiniumsalz, $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}.\text{SO}_3\text{H}.\text{NC}_5\text{H}_5)_2$, farblose, in Wasser mit saurer Reaktion lösliche Kristalle, erzeugt werden (Ausbeute: etwa 40%). Das Pyridiniumsalz lässt sich mit überschüssigem NH_3 in das Penta- NH_4 -salz, $(\text{H}_4\text{N})\text{N}[\text{SO}_2\text{N}(\text{NH}_4).\text{SO}_3\text{NH}_4]_2$, überführen (79 % Ausbeute); es ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Mit der berechneten Menge NaOH gibt die Pyridinium-verbindung ein Penta-Na-salz, $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NNa}.\text{SO}_3\text{Na})_2$ (85 % Ausbeute).

Mit AgNO_3 und nachfolgendem NH_3 -Zusatz erhält man aus $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ das Penta-Ag-salz, $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{NAg}\cdot\text{SO}_3\text{Ag})_2$, farblose, in Wasser schwer lösliche Kristalle (95% Ausbeute).

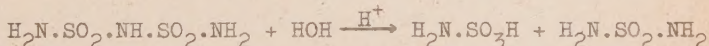
Beim Ansäuern ihrer Lösungen werden Sulfamid-mono- und di-sulfonate langsam in der Kälte, rasch hingegen in der Hitze hydrolysiert. Dies erfolgt unter Abspaltung von Schwefelsäure:



Nach 15 min Kochen des Sulfamid-monosulfonats mit 2n HCl ist 1 mol Sulfat fällbar. Sulfamid-disulfonat liefert unter gleichen Bedingungen 2 mol Sulfat. Daneben entsteht Sulfamid, das aus dem Hydrolysat extrahiert und durch seinen Smp. $91-92^\circ$, sowie Fällung mit Äthylendiamin und Formaldehyd nach PAQUIN (2) identifiziert wurde. Bei längerem Erhitzen erhält man etwas zu hohe Sulfatwerte, sie sind durch geringe Hydrolyse des Sulfamids bedingt.

Die Einwirkung von Lauge auf Sulfamid im Molverhältnis 1:2 führt unter Entbindung von NH_3 zu Imidosulfamid-salzen. Mit überschüssiger Lauge erhält man in der Siedehitze Sulfaminat und ebenfalls NH_3 . Mono- und Disulfonate des Sulfamids sind gegen Laugen beständig. Auch wenn mit 5n Lauge erhitzt wird, spalten die Sulfonate kein NH_3 ab. Die vorsichtig angesäuerte Lösung enthält kein Sulfat, erst nach etwa 10 min Warten tritt langsam BaSO_4 -Fällung ein, wie bei anderen Sulfonaten auch.

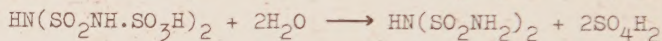
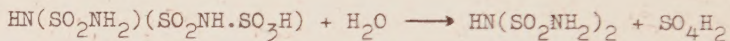
Imidosulfamid hydrolysiert nach KIRSSANOW u. SOLOTOW (10) im sauren Gebiet bei Raumtemperatur nach



Dieser Zerfall ist in 48 h vollständig, wie OERTEL (1) zeigte. Nach 90-100 min Kochen mit 2n HCl ist Imidosulfamid völlig in Sulfamid, Sulfat und NH_4^+ überführt.

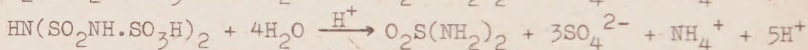
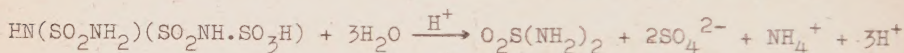
Die Imidosulfamid-mono und -di-sulfonate geben zwei Hydrolysenwerte. Bei Raumtemperatur ($15-18^\circ$) hydrolysieren sie unter Bildung von Schwefelsäure, Sulfaminsäure und Sulfamid. Nach 24 h Stehenlassen ist bei Imidosulfamid-monosulfonaten annähernd 1/3

und bei Imidosulfamid-disulfonaten die Hälfte des gesamten S als BaSO_4 fällbar:

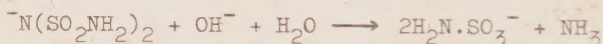


Die weitere Verseifung von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ in der Kälte zu $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ und $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ in 48 h wurde nicht berücksichtigt.

Durch 90 min Kochen mit 2n HCl wird auch Sulfaminsäure quantitativ verseift, während Sulfamid nur wenig angegriffen wird. Es lassen sich dann bei Imidosulfamid-monosulfonaten etwa 2/3 und bei den -disulfonaten 3/4 des gesamten S als BaSO_4 bestimmen:



Nach OBERSEITHER (4) hydrolysiert Imidosulfamid mit 5n NaOH in 150 min unter Entstehung von Ammoniak und Sulfaminat nach:



Die Sulfonate des Imidosulfamids sind gegenüber Lauge beständig. Sie geben mit 5n NaOH nach 60 bzw. 180 min Erhitzen kein NH_3 . Nach vorsichtigem Ansäuern der alkalischen Lösungen mit HCl in der Kälte und Zugabe von Ba^{2+} ist erst nach etwa 10 min eine schwache BaSO_4 -Fällung zu beobachten.

L I T E R A T U R

1. H. CERTEL, Dissertation Erlangen 1957
2. M. FAQUIN, Angew.Chem. 60A, 320 (1948)
3. DBP 869 065 Farbenfabriken Bayer, Erfinder: K. HAMANN
4. W. OBERSEITHER, Dissertation Erlangen 1958
5. W. TRAUBE, Ber.dtsch.chem.Ges. 25, 2472 (1892)
6. A. MEUWSEN u. G. HEINZE, Z.anorg.allg.Chem. 275, 49 (1954)
7. W. JOSEPH, Dissertation Erlangen 1955
8. P. BAUMGARTEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 1166 (1926)
9. P. BAUMGARTEN u. J. MARKGRAFF, Ber.dtsch.chem.Ges. 64, 1582 (1930)
10. A. W. KIRSSANOW u. J. M. SOLOTOW, J.allg.Chem. (russ.) 20, 1790 (1950)

Lebenslauf

Am 5. Januar 1931 wurde ich als Sohn des Schneidermeisters Kurt Reichelt und dessen Ehefrau Helene zu Gleiwitz geboren. Von 1937—1941 besuchte ich die Volksschule und von 1941—1945 die Oberrealschule meiner Heimatstadt Gleiwitz. Seit November 1945 war ich Schüler an der Oberrealschule zu Weißenburg/Bayern, wo ich im Juni 1949 die Reifeprüfung ablegte.

Im WS 1950/51 begann ich mit dem Chemie-Studium. Erst studierte ich zwei Semester an der Technischen Hochschule München, dann ein Semester an der Phil.-Theolog. Hochschule Bamberg. Seit SS 1952 bin ich an der Universität Erlangen immatrikuliert. Hier legte ich im Januar 1957 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Die vorliegende Arbeit zur Erlangung des Doktorgrades führte ich vom Februar 1957 bis Mai 1959 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen aus. Dort bin ich seit Mai 1957 als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt.

